



特 許 願

昭和49年 3月16日

2000

特許出願人 藤 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称
シリカーチタニア複合白色顔料の製造法

2. 発明者
住 所 東京都狛江市務方9-2-2

氏 名 井 上 真 (ほか3名)
3. 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 (596) 三菱化成工業株式会社
(国務) 代表取締役 篠 島 秀 雄

4. 代 理 人
住 所 東京都港区赤坂二丁目12番14号岡本ビル
電話 東京 (565) 1496 号

氏 名 (7305) 弁理士 中 谷 守 也

5. 添附書類の目録
(1) 明細書 1通 (2) 図面 1通
(3) 委任状 1通
(4) 願書副本 1通



① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-123097

⑬公開日 昭50.(1975) 9.27

⑭特願昭 49-29612

⑮出願日 昭49.(1974) 3.16

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 7351/41

7351/41

7142/47

7351/41

⑫日本分類

15 F0

24^u B5

15 F26

15 F13

⑬Int.Cl²

C01B 13/14

C09C 1/36

C01G 23/04

C01B 33/18

明 細 書

1. 発明の名称

シリカーチタニア複合白色顔料の製造法

2. 特許請求の範囲

酸化物換算重量比で $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (18 \sim 30) : (8.7 \sim 7.0)$ の組成比のヘロゲン化けい素及びヘロゲン化チタン混合蒸気を、該ヘロゲン化物混合蒸気1モルに対し1.2モル以上の酸素を含有する酸化性ガスと850℃以上の反応槽において反応させることを特徴とするシリカーチタニア複合白色顔料の製造法。

8. 発明の詳細な説明

白色顔料としては、酸化チタン顔料がもつとも一般的に使用されている。酸化チタン顔料は工業的には900℃～1200℃で水酸化チタニウムを焼成するか、または四塩化チタンを酸素とともに燃焼させて得られる。しかしながら、従来の酸化チタン顔料は色調が、通常褐色ないし黄色を呈するが、このような色調は好ましいものといえず、一般に白色顔料は青側よりの色

調のものが好まれる。

酸化チタン顔料の色調改善法として、たとえば特公昭40-9728号公報においては、工業的に製造された酸化チタンを10～40メッシュの色彩的に不活性な摩砕粒子とともにスラリー状となし、攪拌することにより色調を改善する方法が提案されている。

また、酸化チタン顔料の色調を青側に移動させるには、その粒子径を減少することにより達成できることは既に公知である。しかしながら酸化チタン顔料の粒子径を減少すると粒子の光散乱能が低下し、また嵩比重も増大するため、顔料粉末の取扱いが不便になるなどの欠点が生じる。

本発明者らは上記手段によらずに、好ましい色調を有する白色顔料を合成すべく、実験及び研究を重ねた結果、色彩的に不活性なシリカ粒子中に結晶性 TiO_2 を析出させることにより、色調が青側に移動した白色顔料が得られることを知った。すなわち、色彩的に不活性なシリカ粒

子中に多数の微細なチタニア粒子を均一に分散させることにより、従来の酸化チタン顔料に比して、光の散乱能を低下することなく色調の改善ができることがわかった。

シリカ粒子中にチタニアを析出する方法としては、たとえば水酸化チタンとゲル状のシリカとの混合物を焼成する方法も可能であるが、粒径を制御することがむづかしい。また、酸化物微粉の浮遊する反応帯においてハロゲン化物を酸化分解する方法によっても、結晶性 TiO_2 微粒子と色彩的に不活性な酸化物とよりなる酸化物複合体微粉を生成させることが可能である。しかし、この方法は生成物の均質性に問題があり、また複合体微粉粒子1個当りに含まれる結晶性 TiO_2 を多数存在せしめるのは非常にむづかしい。

本発明者らはチタンのハロゲン化物とけい素のハロゲン化物との混合蒸気を高温気相酸化反応させることにより、シリカを主成分とする粒子中に多数の結晶性チタニアを析出させること

$\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (18 \sim 30) : (87 \sim 70)$ の組成比を有するハロゲン化けい素及びハロゲン化チタン混合蒸気として反応に供される。特に好ましい組成比は $(15 \sim 25) : (85 \sim 75)$ である。

ハロゲン化けい素とハロゲン化チタンの混合蒸気の気相酸化においては、酸化反応を十分に速い反応条件下で行わせると、シリカの無定形相に多数の結晶性酸化チタン粒子が析出した球状に近い粒子構造を有する生成物が得られる。しかし、生成物の顔料特性は酸化物中に含まれる TiO_2 の量及びその粒子の大きさに大きく左右される。すなわち、原料ハロゲン化物混合蒸気中の TiO_2 分が87重量%を越えと (TiO_2 分が18重量%未満では)、生成物中の TiO_2 含量が多くなり、また TiO_2 結晶の成長が著しくなり、顔料の色調の改善効果が得られなくなる。すなわち、この領域では TiO_2 の粒径が複合粒子の大きさに近くなり、通常の酸化チタンの特性とほとんど差異がなくなる。反対に、原

が可能であることを見出し、その際の反応におけるハロゲン化物の混合割合及びその他の反応条件を適当に選定することによつて、色調が良好で、繊維用などの白色顔料として必要な随消効果などの点においてすぐれた性質を有する白色顔料の製造に成功したのである。

本発明のシリカーチタニア複合白色顔料の製造法は、酸化物換算重量比で $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (18 \sim 30) : (87 \sim 70)$ の組成比のハロゲン化けい素及びハロゲン化チタンの混合蒸気を、該ハロゲン化物混合蒸気1モルに対し1.2モル以上の酸素を含有する酸化性ガスと 850°C 以上の反応帯において反応させることを特徴とするものである。

本発明における原料ハロゲン化物は、通常けい素及びチタンの両方とも、主として経済的な理由から塩化物、すなわち SiCl_4 及び TiCl_4 が使用されるが、他のハロゲン化物、たとえば SiCl_3Br 及び TiCl_3Br なども使用可能である。

原料ハロゲン化物は、酸化物換算重量比で

原料ハロゲン化物中の TiO_2 分が70重量%未満 (SiO_2 分80重量%以上) では、生成物の光散乱能は低下し、顔料としての性能が低下してしまう。したがつて、本発明の原料ハロゲン化物は上記の SiO_2 18～30重量% (TiO_2 87～70重量%) の組成範囲のものとして使用される。この組成範囲、特に SiO_2 15～25重量% (TiO_2 85～75重量%) の範囲の原料ハロゲン化物混合蒸気から得られた顔料は、従来の酸化チタン顔料に比べて色調が青側に移動し、しかも不透明度を向上させる効果は従来の酸化チタン顔料と同程度であり、ポリエーテルエステル及びポリエステルなどの繊維及びフィルム用充填剤としてきわめてすぐれたものである。

原料ハロゲン化けい素及びハロゲン化チタンは、酸素に対する反応性が著るしく異なるため、これらを反応帯に別々に導入すると反応が不均一になりやすく、均一な生成物が得られにくい。したがつて、原料ハロゲン化物は反応帯への導入前に予め充分に混和しておくのが望ましい。

本発明の反応において使用される酸化性ガスとしては、純酸素及び酸素含有ガスがあげられる。酸素含有ガスとしては、たとえば空気、又は酸素と N_2 、Arなどの不活性ガスとの混合ガスがあげられる。酸素量は、原料ハロゲン化物1モルに対し1.2モル以上、すなわち1.2倍当量以上必要である。酸素量が1.2倍当量未満では酸化反応がおそくなり、粒子相互間の融着をおこし、結晶性 TiO_2 粒子の成長が著しくなり、好ましくない。

本発明の反応においては、反応帯温度は850℃以上、好ましくは900～1800℃に保持される。本発明者らの研究によると、ハロゲン化チタン及びハロゲン化けい素混合蒸気の酸化反応によつて得られるシリカーチタニア複合体微粉の顔料特性は、複合体粒子1個当りに析出する結晶性 TiO_2 粒子の数が多いほどすぐれ、また析出する結晶性 TiO_2 粒子の粒径は反応温度に依存し、反応帯温度（反応開始時及び反応継続中の反応帯温度）が低いと、特に850℃

以下では生成する酸化物複合体粒子中に析出する結晶性 TiO_2 は大きくなりやすく、また複合体粒子1個当りに析出する酸化チタン粒子の数も少なくなり、好ましくない。したがって、本発明においては反応帯温度を850℃以上、好ましくは900～1800℃に保持するのである。

本発明における生成シリカーチタニア複合白色顔料の粒径は既述のように反応温度に著しく影響されるが、さらに反応ガスの希釈度及び反応帯の滞留時間などによつても変化する。すなわち、反応帯温度が高くなると一般に生成酸化物複合体の粒径は減少する。また、反応ガスの希釈は一般に粒径を減少させる。反応帯における反応ガスの滞留時間が長くなるほど、大きな粒径の生成物が得られるが、生成粒子の粒径が不均一となり、好ましくない。本発明の目的とする生成物を得るためには、反応帯での反応ガスの滞留時間は長くとも0.4秒程度とするのが望ましい。また、生成複合酸化物中に析出する

結晶性 TiO_2 の粒子成長をおさえるためには、反応条件、たとえば原料などの予熱、反応帯温度、酸素とハロゲン化物のモル比などを調節して、原料ハロゲン化物が酸化物になるまでに要する時間を0.3秒以下になるようにするのが望ましい。

本発明の実施においては、たとえば二重管式ノズルの一方から予めハロゲン化けい素とハロゲン化チタンとの混合液を300℃程度の温度で気化させて得られた混合蒸気を、ノズルの他方から酸素又は酸素含有ガスを供給し、850℃以上の所定温度に加熱した反応帯に両者を噴出させて反応させる。反応帯の加熱は電気炉その他による外熱方式により、または一酸化炭素、炭化水素などの燃料を用いた内燃式の加熱により行うことができる。

第1図は本発明の実施に使用される装置の一例を概略断面図で示したものである。図中、1は加熱用電気炉、2は反応管（たとえば内径70mm、全長1000mm）、8及び8'は一方が

原料ハロゲン化物の導入管、他方が酸素又は酸素含有ガスの導入管であり、4は二重管式ノズルである。また、ノズルは、ノズル部への生成物の付着防止のために、原料ハロゲン化物と酸化性ガスとの間に N_2 、Ar、 Cl_2 などのガス、あるいは燃料ガスなどをシールドガスとして使用する三重管式ノズルなどの種々の形態のノズルに構成できる。原料ハロゲン化物蒸気、酸化性ガス及びシールドガスなどは予熱された後ノズル4から反応管中に噴出して反応を行わせる。

本発明の製法によつて得られるシリカーチタニア複合白色顔料の粒子は、ほぼ球状又は球状物が融着した形状を有し、結晶性 TiO_2 粒子は常に複合酸化物粒子の表面に露出している。この複合酸化物粒子の母材は SiO_2 を主成分とする無定形相であつて、少量の TiO_2 が含有されている。そして、複合体粒子中に析出する TiO_2 粒子の大きさを細かくするには、既述のように酸化反応が速やかに進行するような条件（たとえば高温）を選べばよい。かかる反応が速やか

に進行する条件下では、 TiO_2 の析出が急激に生成し、複合酸化物中に酸化チタンの結晶核を多数に析出させ、かつ、結晶性 TiO_2 の成長をおさえることができ、それによつて粒子の散乱係数をそこなうことなしに、色調の改善効果を高めることができる。

かくて、本発明の製法によつて得られるシリカーチニア複合白色顔料は、合成繊維の艶消剤としてきわめて好ましい性質を有する。すなわち、従来の繊維用酸化チタン顔料に比べて色調が青側に移動し、艶消効果は従来品と大差がなく、顔料の添加による繊維強度の低下も認められず、合成繊維用艶消剤としてきわめてすぐれた特性を有する（試験例参照）。本発明において得られるシリカーチニア複合白色顔料の白度測定結果は、従来の酸化チタン顔料などの白色顔料に比べて白度が高く、また 420nm 以下の波長の反射率が従来の白色顔料に比べて高い。また、この複合白色顔料は粒子表面の相当部分が SiO_2 を主成分とする相によつて占めら

成物 87.8% を得た。収率は 99.7% であつた。

この生成物の電子顕微鏡観察の結果、生成物の 95% 以上は $0.08 \sim 0.30\mu$ （メジアン径 0.21μ ）の均一な白色微粉であつた。沈降法で測定した粒度分布測定結果によれば、 2μ 以上の粗大粒子はほとんど認められず、凝集粒子はきわめて少なかつた。複合体粒子中に析出した結晶性 TiO_2 の粒径は大部分が $0.01 \sim 0.1\mu$ 程度で、大部分の複合体粒子は多数の TiO_2 微粒子が複合体粒子の表面に析出した構造を有していた。

この生成顔料は試験例に示すように、合成繊維の艶消剤としてきわめてすぐれたものであつた。

実施例 2

実施例 1 と同様の反応器を使用し、ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 1.5% に相当する SiCl_4 と TiCl_4 との混合蒸気を毎分 19.8 ミリモルの速度で、他方、外側より酸素ガスを毎分 85 ミリモルの速度で、 950°C に加熱された

れているために、従来の酸化チタン顔料のように種々の表面改質処理を行わずとも耐候性にすぐれ、通常の一般白色顔料、白色プラスチック用充填剤などとしてきわめて有用である。さらに、この複合顔料は成型性にすぐれ、焼結体製造用の原料としてもきわめて有用であり、たとえば人工歯その他の用途に利用できる。

次に実施例、比較例及び試験例をあけて本発明を説明する。

実施例 1

第 1 図に示す二重管式ノズルを備えた内径 70mm 、全長 1000mm （上部予熱部を含む）の反応管を用いて、酸化物換算で SiO_2 20% （重量％、以下同じ）に相当する SiCl_4 と TiCl_4 との混合蒸気を該二重管式ノズルの内側より毎分 19.6 ミリモルの速度で、他方、酸素ガスを毎分 85 ミリモルの速度で外側より、 950°C に加熱された反応帯に導入し、 60 分間連続的に反応を行わせた。

反応終了後、捕集器で塩素ガスを分離して生

成物に導入し、 40 分間連続反応を行わせた。捕集器で塩素より分離して、生成物 57.9% を得た（収率 98.6% ）。

この生成物を電子顕微鏡観察した結果、生成物の 90% 以上は $0.07 \sim 0.4\mu$ （メジアン径 0.25μ ）の複合酸化物で、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性 TiO_2 の粒径は大部分が $0.02 \sim 0.13\mu$ の範囲にあり、酸化物複合体粒径の $2/3$ 以下であつた。

この生成物も試験例に示すように合成繊維用艶消剤として、きわめてすぐれていた。

実施例 3

実施例 1 と同様の反応器を使用し、ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 2.5% に相当する SiCl_4 と TiCl_4 との混合蒸気を毎分 19.9 ミリモルの速度で、他方、外側より酸素ガスを毎分 85 ミリモルの速度で、 1050°C に加熱された反応帯に導入し、 60 分間連続的に反応を行わせた。塩素より分離して生成物 87.8% を得た（収率 99.1% ）。

この生成物を電子顕微鏡観察した結果、生成物の90%以上は $0.08 \sim 0.82 \mu$ (メジアン径 0.21μ)の複合酸化物で、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性 TiO_2 の粒径は大部分が $0.005 \sim 0.1 \mu$ の範囲にあり、複合酸化物粒径の $2/8$ 以下であつた。

この生成物も試験例に示すように合成繊維用艶消剤としてきわめてすぐれたものであつた。

実施例4

二重管式ノズルの代りに三重管式ノズルを使用するほかは実施例1と同じ反応器を使用し、三重管式ノズルの中央部より酸化物換算で SiO_2 20%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.8ミリモルの速度で、また該ノズルの外側部より酸素を毎分88ミリモルの速度で、さらに塩化物と酸素との中間部より N_2 ガスをシールドガスとして毎分18ミリモルの速度で、 $1200^\circ C$ に加熱した反応帯に導入し、90分間連続的に反応を行わせた。塩素を分離して生成物180.0gを得た(収率98.4%)。

比較例1

実施例1と同様の反応器を使用し、ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 10%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.8ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分88ミリモルの速度で、 $950^\circ C$ に加熱した反応帯に導入し、50分間連続的に反応を行わせた。塩素より分離して生成物74.0gを得た(収率99.1%)。

この生成物を電子顕微鏡観察した結果、生成物の90%程度は $0.08 \sim 0.5 \mu$ の球状物である実施例8の生成物と類似の生成物であつたが、他にほとんど TiO_2 の単一組成に近い生成物が多数混入していた。

この生成物は、試験例に示すように艶消剤としては従来の酸化チタン顔料と同程度の艶消効果を示し、色調はわずかに改善されたが、従来の酸化チタンとの差はあまり明瞭でなかつた。

比較例2

実施例1と同様の反応器を使用し、ノズル内

この生成物は実施例1で得られたものとほぼ同じのものであり、合成繊維艶消剤としてすぐれた特性を示した。

実施例5

実施例1と同様の反応器を使用し、ノズル内側より酸化物換算で SiO_2 80%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.8ミリモルの速度で、他方、酸素を毎分85ミリモルの速度で、 $1000^\circ C$ に加熱された反応帯に導入し、40分間連続的に反応を行わせた。塩素より分離して生成物55.8gを得た(収率99.4%)。

この生成物を電子顕微鏡観察した結果、生成物の90%以上は $0.07 \sim 0.80 \mu$ の複合酸化物で、かつ複合体粒子中に析出した結晶性 TiO_2 の粒径は大部分が $0.005 \sim 0.1 \mu$ の範囲にあつた。

この生成物は試験例に示すように色調が良好であつたが、艶消効果は従来の酸化チタン顔料に比べてやや劣つた。

側より酸化物換算で SiO_2 20%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.5ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分86ミリモルの速度で、 $840^\circ C$ に加熱した反応帯に導入し、80分間連続的に反応を行わせた。塩素より分離して生成物48.1gを得た(収率98.4%)。

この生成物を電子顕微鏡観察の結果、生成物は一次粒径が $0.07 \sim 0.4 \mu$ の複合酸化物で、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性 TiO_2 粒子の成長が実施例1の生成物に比べて著しく、また一次粒子が多数に連なつた生成物が存在し、ポリマーに添加した場合に樹脂の着色が生じた。

比較例8

実施例1と同様の反応器を使用し、ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 20%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.8ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分21.8ミリモルの速度で(酸素量は約1.10倍

当量)、920℃に加熱した反応帯に導入し、30分間連続的に反応を行わせた。塩素より分離して生成物42.5gを得た(収率97.9%)。

この生成物を電子顕微鏡観察した結果、生成物の90%以上は一次粒径0.07~0.4 μ の複合酸化物で、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性TiO₂粒径は実施例1の生成物に比べて大きく、また比較例2の生成物と同様に一次粒子が多数に連らなつた粒子が存在し、樹脂を着色させた。

試験例

ポリエチレンテレフタレート(以下、PETという)のチップ及びポリエチレンオキシベンゾエート(以下PEBという)のチップに実施例1~6及び比較例1で得られた生成物、並びに市販の酸化チタン(富士チタン社製TA500)を、チップに対してそれぞれ0.4重量%になるように添加し、充分にブレンドした後、20 ϕ 押出機で紡糸し、得られた未延伸糸は延伸機を用いて延伸処理した。その際の紡糸条件及

び延伸条件は下記の表1に示すとおりであつた。

このようにして得られた各繊維について、繊維度、強度、伸度及び艶消効果などの測定をした結果は下記の表2に示すとおりであつた。

なお、その際の繊維の強度及び伸度は引張試験機(東洋測器株式会社製テンシロンUTM-4L型)を用いて測定した。また、艶消効果及び繊維の色調は一定量の繊維を束ね、黒色の紙の上に置き、目視により判定した。

表 1
(紡糸及び延伸処理条件)

| 樹脂 | | PEB | PET |
|------|-------|----------|----------|
| 紡糸条件 | ヘッド温度 | 268℃ | 275℃ |
| | 樹脂温度 | 264℃ | 274℃ |
| | 巻取速度 | 400 m/分 | 400 m/分 |
| | 吐出速度 | 20.2 g/分 | 19.9 g/分 |
| 延伸条件 | 延伸温度 | 90℃ | 90℃ |
| | 熱処理温度 | 160℃ | 150℃ |
| | 延伸倍率 | 4.2倍 | 4.8倍 |
| | 巻取速度 | 200 m/分 | 200 m/分 |

表 2 (繊維特性)

| 樹脂 | 顔料 | 添加量(重量%) | 繊維度 d/f | 強度 d/d | 伸度 % | 艶消効果 半透明 | 色調 褐色 |
|-------|---------|----------|------------|-----------|---------|-------------|----------|
| P E B | (なし) | 0 | 112d/24f | 4.1 | 88.6 | 明 | 褐色 |
| | TA-500* | 0.4 | 112d/24f | 3.9 | 29.8 | 透明 | 褐色 |
| | 実施例1 | " | 118d/24f | 8.8 | 84.7 | TA500並 | 褐色 |
| | 2 | " | 112d/24f | 8.9 | 81.6 | " | 褐色 |
| | 4 | " | " | 4.0 | 82.5 | " | 褐色 |
| | 5 | " | 118d/24f | 3.9 | 88.4 | TA500をや劣る | 褐色 |
| P E T | (なし) | 0 | 112d/24f | 3.8 | 88.0 | TA500並 | 褐色 |
| | TA-500* | 0.4 | 105d/24f | 5.1 | 19.7 | 明 | 褐色 |
| | 実施例1 | " | 106d/24f | 5.8 | 28.5 | 透明 | 褐色 |
| | 2 | " | " | 5.2 | 22.8 | TA500並 | 褐色 |
| | 4 | " | 105d/24f | 5.0 | 24.0 | " | 褐色 |
| | 5 | " | 106d/24f | 4.9 | 25.8 | " | 褐色 |

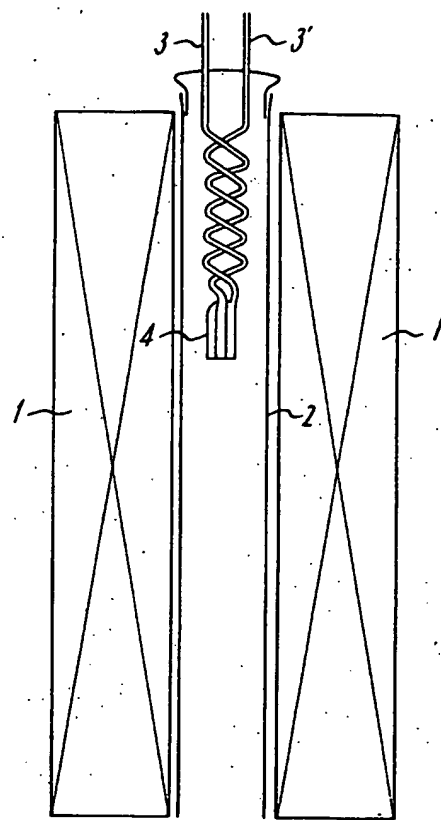
* TA500は富士チタン株式会社のTiO₂艶消剤を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製法を実施するために使用する装置の一例を概略断面図で示したものである。図中、1は加熱用電気炉、2は反応管を示す。また、3及び3'は一方が原料のヘロゲン化けい素とヘロゲン化チタンとの混合蒸気の導入管、他方が酸素又は酸素含有ガスの導入管を示し、4は二重管式ノズルを示す。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 中 谷 守 也



4. 前記以外の発明者

住所 東京都町田市小川ノ一ノ二-3

氏名 上野 陽一郎

住所 神奈川県川崎市高津区末長220

氏名 能川 仁

住所 神奈川県伊勢原市上平間8番ノノ号

氏名 大橋 貞夫